

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Akihiko SEKI, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HERewith

FOR: MAGNETIC RECORDING MEDIUM

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. \_\_\_\_\_ Date Filed \_\_\_\_\_
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

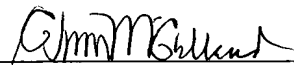
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-112471	April 17, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) \_\_\_\_\_  
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.  
Norman F. Oblon



Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

**C. Irvin McClelland**  
**Registration Number 21,124**

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月17日  
Date of Application:

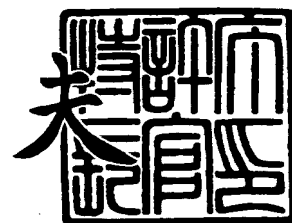
出願番号 特願2003-112471  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-112471]

出願人 TDK株式会社  
Applicant(s):

2004年 3月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3021682

【書類名】 特許願

【整理番号】 04856

【提出日】 平成15年 4月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G11B 5/84

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 関 昭彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 桑嶋 隆義

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 矢島 尚登

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 山田 博幸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 北村 健一

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代表者】 澤部 肇

## 【代理人】

【識別番号】 100100561

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡田 正広

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064002

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体の一方の面上に、少なくとも非磁性粉末と結合剤樹脂とを含む下層非磁性層を有し、前記下層非磁性層上に少なくとも強磁性粉末と結合剤樹脂とを含む上層磁性層を有し、前記非磁性支持体の他方の面上にバックコート層を有する磁気記録媒体であって、

前記上層磁性層の厚みは  $0.03 \sim 0.30 \mu\text{m}$  であり、上層磁性層の A F M 表面粗さ  $R_a$  は  $6 \text{ nm}$  以下であり、上層磁性層表面における深さ  $30 \text{ nm}$  以上の凹みの数は表面積  $1 \text{ cm}^2$  当たり 5 個以下である磁気記録媒体。

【請求項 2】 前記強磁性粉末の平均長軸長が  $0.1 \mu\text{m}$  以下である、請求項 1 に記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】 最短記録波長が  $0.6 \mu\text{m}$  以下である記録再生システムに用いる、請求項 1 又は 2 に記載の磁気記録媒体。

【請求項 4】 非磁性支持体の一方の面上に下層非磁性層を有し、前記下層非磁性層上に厚み  $0.03 \sim 0.30 \mu\text{m}$  の上層磁性層を有し、非磁性支持体の他方の面上にバックコート層を有する磁気記録媒体の製造方法であって、

非磁性支持体の一方の面上に、少なくとも非磁性粉末と結合剤樹脂とを少なくとも含む非磁性層用塗料を塗布、乾燥し、硬化させて下層非磁性層を形成する工程 A と、

前記下層非磁性層上に少なくとも強磁性粉末と結合剤樹脂とを含む磁性層用塗料を塗布、乾燥して、上層磁性層を形成する工程 B と、

前記非磁性支持体の他方の面上にバックコート層用塗料を塗布、乾燥して、バックコート層を形成する工程 C とを含み、

工程 A 及び工程 C の両工程の後に、カレンダー処理を行う工程 D とを含む、磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 5】 工程 A 及び工程 C の両工程の後であって工程 B の前にカレンダー処理工程 D を行い、工程 B の後にさらにカレンダー処理工程 D を行う、請求

項 4 に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 6】 前記強磁性粉末の平均長軸長が  $0.1 \mu\text{m}$  以下である、請求項 4 又は 5 に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、磁気記録媒体、特に表面平滑性及び電磁変換特性に優れる磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、磁気記録媒体は、非磁性支持体の一方の面上に磁性層を有し、前記非磁性支持体の他方の面上に走行耐久性向上等のためにバックコート層を有する。

【0003】

近年、記録データ量の増大に対応すべく、磁気記録媒体の高記録密度化が求められている。高記録密度化のために記録波長が短波長化され、磁性層が薄膜化されている。

【0004】

磁性層が薄膜化されると、磁性層表面に支持体の表面粗さが反映して磁性層表面の平滑性が損なわれ、電磁変換特性が悪化する。このため、支持体表面に例えば下塗り層としての非磁性層を設け、これを介して磁性層が設けられる。

【0005】

記録波長の短波長化に伴い、スペーシングロスの観点から、磁性層表面の形状としてはより鏡面かつ平坦であることが要求される。

【0006】

磁気記録媒体の製造法の観点からは、磁性層表面を平滑にするために磁性層のカレンダー処理が行われる。磁性層のカレンダー処理は、支持体の他方の面上にバックコート層を設けてから行うことが知られている。

【0007】

例えば、特開平 9-185822 号公報には、[0022]において、磁性層及びバックコート層を備えた状態でカレンダー加工することにより、磁性層の表面加工性は格段と向上し、結果的に、電磁変換特性等の特性が向上することが記載されている。

#### 【0008】

特開平 11-31322 号公報には、真空成膜により形成された薄膜を少なくとも一方の面に有する支持体の一方の面に磁性層を有し、他方の面にバックコート層を有する磁気記録媒体の製造において、バックコート層形成後に磁性層のカレンダー処理を行うことが開示されている。

#### 【0009】

特開昭 62-125537 号公報には、磁性層とバックコート層のカレンダー処理を同時に施しながら放射線照射による塗膜硬化を行うことが開示されている。しかしながら、同号公報には、非磁性層の開示はなく、得られた磁性層厚みは  $3.0 \sim 4.8 \mu\text{m}$  と厚い。

#### 【0010】

##### 【特許文献 1】

特開平 9-185822 号公報

##### 【特許文献 2】

特開平 11-313222 号公報

##### 【特許文献 3】

特開昭 62-125537 号公報

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の目的は、短波長記録に最適な厚み  $0.3 \mu\text{m}$  以下の磁性層の薄膜化に伴う問題点としての磁性層の膜厚変動要素及び表面の凹凸を制御し、 $0.03 \sim 0.30 \mu\text{m}$  の薄膜磁性層を有し、表面平滑性及び電磁変換特性に優れた磁気記録媒体、及びその製造方法を提供することにある。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、非磁性支持体の一方の面上に、少なくとも非磁性粉末と結合剤樹脂とを含む下層非磁性層を有し、前記下層非磁性層上に少なくとも強磁性粉末と結合剤樹脂とを含む上層磁性層を有し、前記非磁性支持体の他方の面上にバックコート層を有する磁気記録媒体であって、

前記上層磁性層の厚みは $0.03 \sim 0.30 \mu\text{m}$ であり、上層磁性層のAFM表面粗さRaは $6 \text{ nm}$ 以下であり、上層磁性層表面における深さ $30 \text{ nm}$ 以上の凹みの数は表面積 $1 \text{ cm}^2$  当たり5個以下である磁気記録媒体である。

#### 【0013】

本発明は、前記強磁性粉末の平均長軸長が $0.1 \mu\text{m}$ 以下である、前記の磁気記録媒体である。

#### 【0014】

本発明は、最短記録波長が $0.6 \mu\text{m}$ 以下である記録再生システムに用いる、前記の磁気記録媒体である。

#### 【0015】

本発明は、非磁性支持体の一方の面上に下層非磁性層を有し、前記下層非磁性層上に厚み $0.03 \sim 0.30 \mu\text{m}$ の上層磁性層を有し、非磁性支持体の他方の面上にバックコート層を有する磁気記録媒体の製造方法であって、

非磁性支持体の一方の面上に、少なくとも非磁性粉末と結合剤樹脂とを少なくとも含む非磁性層用塗料を塗布、乾燥し、硬化させて下層非磁性層を形成する工程Aと、

前記下層非磁性層上に少なくとも強磁性粉末と結合剤樹脂とを含む磁性層用塗料を塗布、乾燥して、上層磁性層を形成する工程Bと、

前記非磁性支持体の他方の面上にバックコート層用塗料を塗布、乾燥して、バックコート層を形成する工程Cとを含み、

工程A及び工程Cの両工程の後に、カレンダー処理を行う工程Dとを含む、磁気記録媒体の製造方法である。

#### 【0016】

本発明は、工程A及び工程Cの両工程の後であって工程Bの前にカレンダー処理工程Dを行い、工程Bの後にさらにカレンダー処理工程Dを行う、前記の磁気



記録媒体の製造方法である。

#### 【0 0 1 7】

本発明は、前記強磁性粉末の平均長軸長が  $0.1 \mu\text{m}$  以下である、前記の磁気記録媒体の製造方法である。

#### 【0 0 1 8】

本発明は、得られる上層磁性層の A F M 表面粗さ  $R_a$  は  $6 \text{ nm}$  以下であり、上層磁性層表面における深さ  $30 \text{ nm}$  以上の凹みの数は表面積  $1 \text{ cm}^2$  当たり 5 個以下である、前記の磁気記録媒体の製造方法である。

#### 【0 0 1 9】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体の一方の面上に下層非磁性層が設けられ、下層非磁性層上に厚み  $0.03 \sim 0.30 \mu\text{m}$  の上層磁性層が設けられ、非磁性支持体の他方の面上にバックコート層が設けられている。なお、本発明では、磁性層上に潤滑剤塗膜や磁性層保護用の各種塗膜などが必要に応じて設けられてもよい。また、非磁性支持体の磁性層が設けられる前記一方の面には、塗膜と非磁性支持体との接着性の向上等を目的として、下塗り層（易接着層）が設けられてもよい。本発明の磁気記録媒体について、各層ごとに説明する。

#### 【0 0 2 0】

##### [下層非磁性層]

下層非磁性層は、カーボンブラック、カーボンブラック以外の非磁性無機粉末、及び結合剤樹脂を含む。

#### 【0 0 2 1】

非磁性層に含まれるカーボンブラックとしては、ゴム用ファーネスブラック、ゴム用サーマルブラック、カラー用ブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。比表面積は  $5 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、DBP 吸油量は  $30 \sim 400 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 、粒子径は  $10 \sim 100 \text{ nm}$  が好ましい。使用できるカーボンブラックは具体的には「カーボンブラック便覧」、カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

## 【 0 0 2 2 】

カーボンブラック中に含まれる水溶性ナトリウムイオン及び水溶性カルシウムイオンは少ない方が好ましく、水溶性ナトリウムイオン含有量は 5 0 0 p p m 以下、さらには 3 0 0 p p m 以下が好ましい。水溶性カルシウムイオン含有量は 3 0 0 p p m 以下、さらには 2 0 0 p p m 以下が好ましい。上記範囲を上回ると塗膜中に含まれる有機酸（特に脂肪酸）と塩を形成し、塗膜表面に吐出し、ドロップアウトやエラーレート増加の要因となる。

## 【 0 0 2 3 】

カーボンブラック中に含まれる水溶性ナトリウムイオン及び水溶性カルシウムイオンを低減するには、カーボンブラックの製造工程中における反応停止流体として使用される水、あるいは造粒工程にて使用される水の純度を高めればよい。カーボンブラックの製造方法は、特開平 1 1 - 1 8 1 3 2 3 号公報、特開平 1 0 - 4 6 0 4 7 号公報、特開平 8 - 1 2 8 9 8 号公報に記載されている。

## 【 0 0 2 4 】

非磁性層にはカーボンブラック以外の各種無機粉末を用いることができ、例えば、針状の非磁性酸化鉄（ $\alpha$ -F e <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ）、C a C O <sub>3</sub> 、酸化チタン、硫酸バリウム、 $\alpha$ -A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 等の無機粉末が挙げられる。これらの無機粉末中に含まれる水溶性ナトリウムイオン及び水溶性カルシウムイオンは少ない方が好ましく、水溶性ナトリウムイオン含有量は 7 0 p p m 以下、さらには 5 0 p p m 以下が好ましい。上記範囲を上回ると塗膜中に含まれる有機酸（特に脂肪酸）と塩を形成し、塗膜表面に吐出し、ドロップアウトやエラーレート増加の要因となる。無機粉末中に含まれる水溶性ナトリウムイオン及び水溶性カルシウムイオンを低減するには、水洗工程を加えればよい。

## 【 0 0 2 5 】

カーボンブラックと前記カーボンブラック以外の無機粉末の配合比率は、質量比（カーボンブラック／無機粉末）で 1 0 0 / 0 ~ 5 / 9 5 が好ましい。カーボンブラックの配合比率が 5 質量部を下回ると、表面電気抵抗に問題が生じる。

## 【 0 0 2 6 】

下層非磁性層には、上記材料の他に結合剤として、熱可塑性樹脂、熱硬化性な

いし反応型樹脂、放射線（電子線又は紫外線）硬化型樹脂等が、媒体の特性、工程条件に合わせて適宜組み合わせて選択されて使用される。

#### 【0027】

熱可塑性樹脂としては、軟化温度が150℃以下、平均分子量5000～200000、重合度50～2000程度のものが用いられ、また、熱硬化性樹脂、反応型樹脂又は放射線硬化型樹脂としては、平均分子量5000～200000、重合度50～2000程度のものであって、塗布、乾燥、カレンダー加工後に加熱及び／又は放射線（電子線又は紫外線）照射することにより、縮合、付加等の反応により分子量が増大するものが用いられる。

#### 【0028】

これらのうちで、好ましく用いられるものとしては、以下に示すようなニトロセルロース及びポリウレタン樹脂の組み合わせ、塩化ビニル系共重合体及びポリウレタン樹脂の組み合わせである。

#### 【0029】

塩化ビニル系共重合体としては、塩化ビニル含有量60～95質量%、特に60～90質量%のものが好ましく、その平均重合度は100～500程度であることが好ましい。

#### 【0030】

このような塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル－酢酸ビニル－ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル－ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル－マレイン酸共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル－ビニルアルコール－マレイン酸共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル－ヒドロキシアルキル（メタ）アクリート共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル－ヒドロキシアルキル（メタ）アクリート－マレイン酸共重合体、塩化ビニル－酢酸ビニル－ビニルアルコール－グリシジル（メタ）アクリレート共重合体、塩化ビニル－ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート－グリシジル（メタ）アクリレート共重合体、塩化ビニル－ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート共重合体等が挙げられ、特に塩化ビニルとエポキシ（グリシジル）基を含有する単量体との共重合体が好ましい。

## 【0031】

塩化ビニル系共重合体は、分散性向上のために、硫酸基 ( $-\text{SO}_4 \text{ Y}$ ) 及び／又はスルホ基 ( $-\text{SO}_3 \text{ Y}$ ) を極性基 (以下、S 含有極性基という) として含有するものが好ましい。前記 S 含有極性基において、Y は、H、アルカリ金属のいずれであってもよいが、 $\text{Y}=\text{K}$ 、すなわち  $-\text{SO}_4 \text{ K}$ 、 $-\text{SO}_3 \text{ K}$  であることが特に好ましい。塩化ビニル系共重合体は、前記 S 含有極性基のうちいずれか一方のみを含有していてもよく、両者を含有していてもよく、両者を含むときにはその含有比は任意である。

## 【0032】

上記塩化ビニル系樹脂と併用するポリウレタン樹脂とは、ポリエステルポリオール及び／又はポリエーテルポリオール等のヒドロキシ基含有樹脂とポリイソシアネート含有化合物との反応により得られる樹脂の総称であって、数平均分子量 5000～200000 程度で、Q 値 (質量平均分子量／数平均分子量) 1.5～4 程度のものである。

## 【0033】

ポリウレタン樹脂は、末端や側鎖に極性基を有するものであっても良く、特に硫黄及び／又は燐を含有する極性基を含有しているものが好ましい。

## 【0034】

ポリウレタン樹脂中に含まれる極性基として、 $-\text{SO}_3 \text{ M}$ 、 $-\text{SO}_4 \text{ M}$ 、 $-\text{SR}$  等の S 含有基、 $-\text{PO}_3 \text{ M}$ 、 $-\text{PO}_2 \text{ M}$ 、 $-\text{POM}$ 、 $-\text{P}=\text{O} (\text{OM}_1) (\text{OM}_2)$ 、 $-\text{OP}=\text{O} (\text{OM}_1) (\text{OM}_2)$  等の P 含有極性基、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{N}^+ \text{R}_3 \text{X}^-$  (ここで、M、 $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$  は、H、Li、Na、K を示し、R は、H 又は炭化水素基を示し、X はハロゲン原子を示す)、エポキシ基、 $-\text{CN}$  等が挙げられる。これらの極性基から選ばれる少なくとも 1 つの極性基が、共重合又は付加反応により導入されたポリウレタン樹脂を用いることが好ましい。これら極性基は、分子中に 0.01～3 質量% 含まれていることが好ましく、これら極性基は骨格樹脂の主鎖中に存在しても、分枝中に存在してもよい。

## 【0035】

またポリウレタン樹脂は、ガラス転移温度  $T_g$  が  $-20^{\circ}\text{C} \leq T_g \leq 80^{\circ}\text{C}$  の範囲のものが好ましい。

#### 【0036】

このようなポリウレタン樹脂は公知の方法により、特定の極性基含有化合物及び／又は特定の極性基含有化合物と反応させた原料樹脂等を含む原料を、溶剤中又は無溶剤中で反応させることにより得られる。

#### 【0037】

塩化ビニル系共重合体及びポリウレタン樹脂に加えて、非磁性層において全結合剤の 20 質量%以下の範囲で、公知の各種樹脂が含有されてもよい。

#### 【0038】

塩化ビニル系共重合体及びポリウレタン樹脂以外の熱可塑性樹脂としては、例えば、(メタ) アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース、スチレン-ブタジエン系共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、アセタール樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカプロラクトン等の多官能性ポリエーテル類、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ポリブタジエンエラストマー、塩化ゴム、アクリルゴム、イソプレングム、エポキシ変性ゴム等が挙げられる。

#### 【0039】

また、熱硬化性樹脂としては、縮重合するフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、ブチラール樹脂、ホルマール樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、シリコーン樹脂、アクリル系反応樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ-ポリアミド樹脂、飽和ポリエステル樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。

#### 【0040】

これらの結合剤樹脂を硬化する架橋剤としては、各種ポリイソシアナート、特にジイソシアナートを用いることができ、特に、トリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、メチレンジイソシアナートの 1 種以上を用いることが好ましい。これらの架橋剤は、トリメチロールプロパン等の水酸基を複数

有するもので変性した架橋剤又はジイソシアネート化合物 3 分子が結合したイソシアヌレート型の架橋剤として用いることが特に好ましく、結合剤樹脂に含有される官能基等と結合して樹脂を架橋する。架橋剤の含有量は、結合剤樹脂 100 質量部に対し、10～30 質量部とすることが好ましい。このような熱硬化性樹脂を硬化するには、一般に加熱オープン中で 50～70℃にて 12～48 時間加熱すればよい。

#### 【0041】

さらに、上記結合剤樹脂を公知の手法により（メタ）アクリル系二重結合を導入して電子線感応変性を行ったものを使用することも可能である。この電子線感応変性を行うには、樹脂に対し、トリレンジイソシアネート（TDI）と 2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート（2-HEMA）との反応物（アダクト）を反応させるウレタン変性、エチレン性不飽和二重結合を 1 個以上及びイソシアネート基 1 個を 1 分子中に有し、かつウレタン結合を分子中に持たないモノマー（2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレート等）を用いる改良型ウレタン変性、水酸基やカルボン酸基を有する樹脂に対し、（メタ）アクリル基とカルボン酸無水物あるいはジカルボン酸とを有する化合物を反応させるエステル変性がよく知られている。これらの中でも改良ウレタン変性が、塩化ビニル系樹脂の含有比率を上げても脆くならず、しかも分散性、表面性に優れた塗膜を得ることができるため好ましい。

#### 【0042】

これら電子線硬化型結合剤樹脂を用いる場合、架橋率を向上させるために従来公知の多官能アクリレートを、結合剤樹脂 100 質量部に対して 1～50 質量部、好ましくは 5～40 質量部混合して使用してもよい。

#### 【0043】

下層非磁性層に用いる結合剤樹脂の含有量は、下層非磁性層中のカーボンブラックとカーボンブラック以外の無機粉末の合計 100 質量部に対し、好ましくは 10～100 質量部、より好ましくは 12～30 質量部である。結合剤の含有量が少なすぎると、下層非磁性層における結合剤樹脂の比率が低下し、十分な塗膜強度が得られない。結合剤の含有量が多すぎると、下層非磁性層塗料作成時に分

散不良を起こし、平滑な下層非磁性層面を形成することができなくなる。

#### 【0044】

下層非磁性層には必要に応じて潤滑剤を含有することが好ましい。潤滑剤としては、飽和、不飽和に関わらず、脂肪酸、脂肪酸エステル、糖類など公知のものを、単独であるいは2種以上混合して用いることができ、融点の異なる脂肪酸を2種以上混合し用いることや、融点の異なる脂肪酸エステルを2種以上混合し用いることも好ましい。これは、磁気記録媒体の使用される、あらゆる温度環境に応じた潤滑剤を、媒体表面に持続して供給する必要があるからである。

#### 【0045】

具体的には、脂肪酸として、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、エルカ酸などの飽和直鎖脂肪酸や、イソセチル酸、イソステアリン酸などの飽和で側鎖を有する脂肪酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの不飽和脂肪酸などを適宜使用することができる。

#### 【0046】

脂肪酸エステルとしては、ブチルステアレート、ブチルパルミテートなどの直鎖の飽和脂肪酸エステル、イソセチルステアレート、イソステアリルステアレートなどの側鎖を有する飽和脂肪酸エステル、イソステアリルオレエートなどの不飽和脂肪酸エステル、オレイルステアレートなどの不飽和アルコールの脂肪酸エステル、オレイルオレエートなどの不飽和脂肪酸と不飽和アルコールのエステル、エチレングリコールジステアレートなどの2価アルコールのエステル、エチレングリコールモノオレエート、エチレングリコールジオレエート、ネオペンチルグリコールジオレエートなどの2価アルコールと不飽和脂肪酸のエステル、またソルビタンモノステアレート、ソルビタントリスステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエートなどの糖類と飽和又は不飽和脂肪酸とのエステルなどが挙げられる。

#### 【0047】

下層非磁性層の潤滑剤の含有量は、目的に応じ適宜調整すればよいが、カーボンブラックとカーボンブラック以外の無機粉末を加えた合計質量に対し、1～20質量%が好ましい。

## 【0048】

下層非磁性層形成用の塗料は、上記各成分に有機溶剤を加えて調整する。用いる有機溶剤は特に制限はなく、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤や、トルエン等の芳香族系溶剤などの各種溶媒の1種又は2種以上を、適宜選択して用いればよい。有機溶剤の添加量は、カーボンブラック、カーボンブラック以外の各種無機粉末等、及び結合剤樹脂の合計量100質量部に対し100～900質量部程度とすればよい。

## 【0049】

下層非磁性層の厚さは、通常0.1～2.5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.3～2.3  $\mu\text{m}$ である。非磁性層が薄すぎると、非磁性支持体の表面粗さの影響を受けやすくなり、その結果、非磁性層の表面平滑性が悪化して磁性層の表面平滑性も悪化しやすくなり、電磁変換特性が低下する傾向にある。また、光透過率が高くなるので、テープ端を光透過率の変化により検出する場合に問題となる。一方、非磁性層をある程度以上厚くしても性能は向上しない。

## 【0050】

## [上層磁性層]

上層磁性層は、少なくとも強磁性粉末、及び結合剤樹脂を含有する。

## 【0051】

前記強磁性粉末の平均長軸長は0.1  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。長軸の短い強磁性粉末を用いることにより塗膜の充填率が上がり、バックコート層からの転写を受けにくくなる。好ましい強磁性粉末の平均長軸長は0.03～0.10  $\mu\text{m}$ である。強磁性粉末の平均長軸長が0.1  $\mu\text{m}$ を超えると、塗膜の充填率が上がらず、バックコート層からの転写を受けやすくなる。一方、平均長軸長が0.03  $\mu\text{m}$ 未満では、磁氣的異方性が弱まり配向しにくくなり、出力が低下しやすい。

## 【0052】

本発明において、強磁性粉末としては、金属磁性粉末又は六方晶形板状微粉末を用いることが好ましい。金属磁性粉末としては、保磁力 $H_c$ が118.5～237 kA/m (1500～3000 Oe)、飽和磁化 $\sigma_s$ が120～160 Am



$2/\text{kg} (\text{emu}/\text{g})$ 、平均長軸長が  $0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 、平均短軸長が  $10 \sim 20 \text{ nm}$ 、アスペクト比が  $1.2 \sim 20$  であることが好ましい。また、金属磁性粉末を用いて作製した媒体の  $H_c$  は  $118.5 \sim 237 \text{ kA}/\text{m}$  ( $1500 \sim 3000 \text{ Oe}$ ) が好ましい。六方晶形板状微粉末としては、保磁力  $H_c$  が  $79 \sim 237 \text{ kA}/\text{m}$  ( $1000 \sim 3000 \text{ Oe}$ )、飽和磁化  $\sigma_s$  が  $50 \sim 70 \text{ Am}^2/\text{kg} (\text{emu}/\text{g})$ 、平均板粒径が  $30 \sim 80 \text{ nm}$ 、板比が  $3 \sim 7$  であることが好ましい。また、六方晶形板状微粉末を用いて作製した媒体の  $H_c$  は  $94.8 \sim 173.8 \text{ kA}/\text{m}$  ( $1200 \sim 2200 \text{ Oe}$ ) が好ましい。

#### 【0053】

ここで、強磁性粉末の平均長軸長は、テープ片から磁性粉末を分別、採取して、透過型電子顕微鏡 (TEM) により撮影した写真から、粉末の長軸長を計ることにより求めることができる。その手順の一例を以下に示す。(1) テープ片からバックコート層を溶剤で拭き取り、除去する。(2) 非磁性支持体上に下層非磁性層と上層磁性層が残ったテープ片試料を、 $5\% \text{ NaOH}$  水溶液に浸漬し、加熱、攪拌する。(3) 非磁性支持体から脱落させた塗膜を水洗し、乾燥する。(4) 乾燥された塗膜をメチルエチルケトン (MEK) 中で超音波処理し、マグネットスターラーを用いて磁性粉末を吸着させて集める。(5) 残渣から磁性粉末を分離、乾燥する。(6) 専用のメッシュに(4) 及び(5) で得られた磁性粉末を採取し、TEM 用試料を作製し、TEM にて写真撮影する。(7) 写真の磁性粉末の長軸長を計って平均する (測定回数:  $n = 100$ )。

#### 【0054】

金属磁性粉末は、第一鉄塩とアルカリを混合した水懸濁液に、酸化性ガスを吹き込むことによって得られるオキシ水酸化鉄を出発原料とする。このオキシ水酸化鉄の種類としては、 $\alpha\text{-FeOOH}$  が好ましく、その製法としては、第一鉄塩を水酸化アルカリで中和して  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  の水懸濁液とし、この懸濁液に酸化性ガスを吹き込んで針状の  $\alpha\text{-FeOOH}$  とする第一の製法がある。一方、第一鉄塩を炭酸アルカリで中和して  $\text{FeCO}_3$  の水懸濁液とし、この懸濁液に酸化性ガスを吹き込んで紡錘状の  $\alpha\text{-FeOOH}$  とする第二の製法がある。

#### 【0055】

これらの方法で用いる第一鉄塩としては、塩化第一鉄、硝酸第一鉄、硫酸第一鉄のいずれを使用してもよい。また、第一の製法で用いる水酸化アルカリとしては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア水が使用可能である。また、第二の製法で用いる炭酸アルカリとしては、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等が使用可能である。

#### 【0056】

上記第一の製法を用いて、微細で枝分かれがなく、分散性、パッキング性に優れる金属磁性粉末を得るのに適した  $\alpha\text{-FeOOH}$  を製造する条件は、第一鉄塩の中和に必要なアルカリ量の 2～10 倍量のアルカリを使用し、アルカリ濃度の高い条件で  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  の酸化反応を進めることである。アルカリ濃度の高い領域での反応は、枝分かれのない粒子を得るのに必要な条件である。また、粒子の大きさのコントロールは、一般に知られているように、反応温度、酸化性ガスの吹き込み量のコントロールによって可能であるが、その他として、第一鉄塩中に  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$  等の金属塩を存在させておき、これをアルカリで中和してから酸化反応を進めることによっても、粒子の寸法をコントロールすることが可能である。

#### 【0057】

第二の製法では、生成する紡錘状の  $\alpha\text{-FeOOH}$  は枝分かれがなく、粒度の揃った微細な粒子が得やすい。また第二の製法における粒子の大きさのコントロールは、水懸濁液中の鉄の濃度、反応温度、酸化性ガスの吹き込み量を変化させることにより可能である。また、第一の製法と同じように  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  等の添加によっても粒子の形状をコントロールすることができる。

#### 【0058】

以下、第一の製法で得た針状の  $\alpha\text{-FeOOH}$  を原料とする金属磁性粉末の製造方法を例として説明する。まず、第一鉄塩を中和に必要な量の 2 倍量以上の水酸化アルカリで中和して、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  のアルカリ懸濁液とし、これに酸化性ガスを吹き込んで針状の  $\alpha\text{-FeOOH}$  を得る。この時、 $\alpha\text{-FeOOH}$  の針状比及び形状をコントロールするために、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ag}$ 、稀土類元

素等の金属をドーピングしておくことができる。これらの異種金属の添加方法は、第一鉄塩中に均一に混合しておいても良く、また反応の途中で添加しても良い。添加量については所望する形状、大きさにより、経験的に決められる。

#### 【0059】

なお、本方法では、第一鉄塩をアルカリで中和して $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の懸濁液を生成させ、これを酸化して $\alpha\text{-FeOOH}$ を製造するのであるが、この時使用するアルカリ量を中和当量の2倍以上を使用することにより、金属磁性粉末とした時に保磁力の高い原料 $\alpha\text{-FeOOH}$ が得られる。このようなアルカリの過剰量は、多ければ多いほど $\alpha\text{-FeOOH}$ の枝分かかれは少なくなるが、10倍以上加えてもそれ以上の効果は発現しないため、10倍以上の過剰量を加える反応は効率的でない。

#### 【0060】

また、好ましい金属磁性粉末を得るのに必要な $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子の大きさは、その比表面積 $\text{BET}$ 値が $60 \sim 130 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲となる大きさとする必要がある。この比表面積が $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、粒子が大きすぎて高保磁力は得られないし、単波長領域用の磁性材料として好ましくない。また、比表面積が $130 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、粒子が細くなりすぎ超常磁性が発現するためかも知れないが、高保磁力は得られないし、また粒子の不揃いによるためかも知れないが、保磁力分布の広いものになってしまう。

#### 【0061】

次に、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ag}$ 、稀土類元素等がドーピングされているか又はドーピングされていない $\alpha\text{-FeOOH}$ に、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 及び稀土類元素の内の1種以上を含有させる。この際の含有方法としては、各種金属塩を酸又はアルカリで中和して、粒子表面上に水酸化物の微小な結晶の膜として被着させる方法が一般的である。 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、稀土類元素は、 $\alpha\text{-FeOOH}$ を生成させる反応で必要量ドーピングされている場合は、新たに $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子の表面に被着させなくてもよい場合もあるが、これらの元素を多量に含有させる必要がある場合は、ドーピングされる量に限界があるので、さらに表面にこれらの元素を被着させ

る。なお、金属磁性粉末中の各金属元素の含有量は以下の範囲が好ましい。以下の数値は鉄を100としたときの各金属の質量比である。

【0062】

$Ni = 0.3 \sim 8.0$

$Co = 3.0 \sim 45.0$

$Al = 0.5 \sim 8.0$

$Si = 0.5 \sim 8.0$

稀土類元素 =  $0.2 \sim 10.0$

但し、 $Al + Si = 2.0 \sim 15.0$

【0063】

稀土類元素は、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、及びYのうちの少なくとも1種であり、これらの組合せでも有効である。添加する金属は、塩化物、硫酸塩、硝酸塩等の水溶性塩の使用が便利である。Siの場合は、メタ珪酸ソーダ、オルト珪酸ソーダ、水ガラスが使用できる。被着の順序は、まず合金化して金属磁性粉末の磁気特性をコントロールするNi及びCoを先に被着し、次に熱による粒子の焼結を防止するAlとSiを被着することが好ましい。稀土類元素の場合は、 $\alpha$ 力を高める効果があり、Al及び／又はSiを被着する時に被着しても効果はあるが、内部に存在させた方が効果は大きい。

【0064】

次に、上記各金属を所定量被着した後、これを十分に水洗して乾燥し、非還元性雰囲気中で、 $300 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度で熱処理をする。熱処理温度が $300^\circ\text{C}$ 未満では、 $\alpha\text{-FeOOH}$ が脱水して生じた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子中の空孔が多くなり、その結果、還元後の金属磁性粉末の特性が劣ることとなる。また、熱処理温度が $800^\circ\text{C}$ を超えると、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の融解が始まり粒子の形状が変化したり、あるいは焼結が進行し、その結果、得られた金属磁性粉末の特性は劣化する。

【0065】

次に、熱処理後の金属磁性粉末を水素ガス気流下で $300 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度で還元し、公知の方法で粒子の表面に酸化皮膜を形成させて金属磁性粉末を得る。

金属磁性粉末中に含まれる水溶性ナトリウムイオン及び水溶性カルシウムイオンを低減するには、上記製造法において使用される水の純度を高めたり、ナトリウムあるいはカルシウムを含まないアルカリを使用すればよい。

#### 【0066】

六方晶フェライトの製法としては、以下の方法等が挙げられ、いずれの製法を用いてもよい。

- ① 酸化バリウム、酸化鉄、鉄を置換する金属酸化物、及びガラス形成物質として酸化ホウ素等を所望のフェライト組成になるように混合した後、熔融し、急冷して非晶質体とし、次いで、再加熱処理した後、洗浄、粉碎してバリウムフェライト結晶粉体を得るガラス結晶化法。
- ② バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後、100℃以上で液相加熱し、その後、洗浄、乾燥、粉碎してバリウムフェライト結晶粉体を得る水熱反応法。
- ③ バリウムフェライト組成金属塩溶液をアルカリで中和し、副生成物を除去した後、乾燥し、1100℃以下で処理し、粉碎してバリウムフェライト結晶粉体を得る共沈法。

#### 【0067】

六方晶フェライト粉末中に含まれる水溶性ナトリウムイオン及び水溶性カルシウムイオンを低減するには、上記製造法①～③にて使用される水の純度を高めたり、ナトリウムあるいはカルシウムを含まないアルカリを使用すればよい。

#### 【0068】

強磁性粉末中に含まれる水溶性ナトリウムイオン含有量は70ppm以下、さらには50ppm以下が好ましい。水溶性カルシウムイオン含有量は30ppm以下、さらには20ppm以下が好ましい。上記範囲を上回ると塗膜中に含まれる有機酸（特に脂肪酸）と塩を作り、塗膜表面に吐出し、ドロップアウトやエラーレート増加の要因となる。

#### 【0069】

このような強磁性粉末は、磁性層を基準として70～90質量%程度含まれていればよい。強磁性粉末の含有量が多すぎると、結合剤の含有量が減少するため

カレンダ加工による表面平滑性が悪化しやすくなり、一方、強磁性粉末の含有量が少なすぎると、高い再生出力を得られない。

#### 【0070】

磁性層用の結合剤として、特に制限なく、熱可塑性樹脂、熱硬化性ないし反応型樹脂、放射線（電子線又は紫外線）硬化型樹脂等が、媒体の特性、工程条件に合わせて適宜組み合わせられて選択されて使用される。下層非磁性層で説明した結合剤と同様のものの中から、適宜選択して使用することができる。

#### 【0071】

磁性層に用いる結合剤樹脂の含有量は、強磁性粉末100質量部に対し、好ましくは5～40質量部、特に好ましくは10～30質量部である。結合剤の含有量が少なすぎると、磁性層の強度が低下し、走行耐久性が悪化しやすくなる。一方、結合剤の含有量が多すぎると、強磁性粉末の含有量が低下するため、電磁変換特性が低下する傾向にある。

#### 【0072】

さらに磁性層中には、磁性層の機械的強度を高めるためと、磁気ヘッドの目詰まりを防ぐために、モース硬度6以上の研磨材を含有させる。研磨材としては、例えば、 $\alpha$ -アルミナ（モース硬度9）、酸化クロム（モース硬度9）、炭化珪素（モース硬度9.5）、酸化珪素（モース硬度7）、窒化アルミニウム（モース硬度9）、窒化硼素（モース硬度9.5）等のモース硬度6以上、好ましくはモース硬度9以上の研磨材を少なくとも1種含有させることが好ましい。これらは通常、不定形状であり、磁気ヘッドの目詰まりを防ぎ、塗膜の強度を向上させる。

#### 【0073】

研磨材の平均粒径は、例えば0.01～0.2  $\mu\text{m}$ であり、0.05～0.2  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒径が大きすぎると、磁性層表面からの突出量が大きくなって、電磁変換特性の低下、ドロップアウトの増加、ヘッド摩耗量の増大等を招く。平均粒径が小さすぎると、磁性層表面からの突出量が小さくなって、ヘッド目詰まりの防止効果が不十分となる。

#### 【0074】

平均粒径は、通常、透過型電子顕微鏡により測定する。研磨材の含有量は、強磁性粉末 1 0 0 質量部に対し、3 ～ 2 5 質量部、好ましくは 5 ～ 2 0 質量部含有すればよい。

#### 【 0 0 7 5 】

また、磁性層中には、必要に応じ、界面活性剤等の分散剤、高級脂肪酸、脂肪酸エステル、シリコンオイル等の潤滑剤、その他の各種添加物を添加してもよい。

#### 【 0 0 7 6 】

磁性層形成用の塗料は、上記各成分に有機溶剤を加えて調製する。用いる有機溶剤は特に制限はなく、下層非磁性層に使用するものと同様のものが使用可能である。

#### 【 0 0 7 7 】

磁性層の厚さは 0 . 0 3 ～ 0 . 3 0  $\mu$  m、更に好ましくは 0 . 1 0 ～ 0 . 2 5  $\mu$  m とする。磁性層が厚すぎると、自己減磁損失や厚み損失が大きくなる。

#### 【 0 0 7 8 】

本発明において、磁性層表面の平滑性は重要である。磁性層表面の中心線平均粗さ ( R a ) は、好ましくは 1 . 0 ～ 8 . 0 n m、より好ましくは 2 . 0 ～ 7 . 0 n m とする。 R a が 1 . 0 n m 未満では表面が平滑すぎて、走行安定性が悪化して走行中のトラブルが生じやすくなる。一方、 8 . 0 n m を越えると、磁性層表面が粗くなり、MR 型ヘッドを用いた再生システムでは、再生出力等の電磁変換特性が劣化する。

#### 【 0 0 7 9 】

磁性層表面の十点平均中心線平均粗さ ( R z ) は、好ましくは 5 ～ 2 5 n m、より好ましくは 5 ～ 2 0 n m とする。 R z が 5 n m 未満では表面が平滑すぎて、走行安定性が悪化して走行中のトラブルが生じやすくなる。一方、 2 5 n m を越えると、磁性層表面が粗くなり、MR 型ヘッドを用いた再生システムでは、再生出力等の電磁変換特性が劣化する。

#### 【 0 0 8 0 】

最近の高密度記録対応の記録波長が短くなるにつれて、磁性層の出力やエラー

レート等の正確な評価においては、上記の磁性層表面の表面粗さ ( $R_a$  及び  $R_z$ ) に加えてさらに、微小領域 (例えば、 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  程度) での表面粗さをも考慮することが好ましい。最短記録波長が  $0.6\ \mu\text{m}$  以下の記録再生システムの場合には、微小領域のみの表面粗さという観点から、磁性層の表面粗さとしての AFM 表面粗さ  $R_a$  値は  $6.0\ \text{nm}$  以下とする必要があり、 $2.0 \sim 6.0\ \text{nm}$  が好ましく、 $2.0 \sim 5.0\ \text{nm}$  がさらに好ましい。AFM 表面粗さ  $R_a$  が  $6.0\ \text{nm}$  を超えると、スペーシングが増え、特にエラーレートの低下を招きやすい。一方、 $2.0\ \text{nm}$  未満であると、耐スクラッチ性や摩擦が悪化し、走行信頼性の低下を招くことがある。

#### 【0081】

磁性層表面の AFM 表面粗さ  $R_a$  値は、原子間力顕微鏡を用いて測定された表面粗さ曲線より、JIS-B-0601 で定義される  $R_a$  を求めたものである。より詳しくは、曲率半径  $10\ \text{nm}$  以下、好ましくは  $2 \sim 10\ \text{nm}$  の探針を使い、 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  の範囲で測定し、画像処理を施し、中心線平均表面粗さ  $R_a$  を求める。

#### 【0082】

本発明において、磁性層表面における深さ  $30\ \text{nm}$  以上の凹みの数は表面積  $1\ \text{cm}^2$  当たり 5 個以下とする必要がある。深さ  $30\ \text{nm}$  以上の凹みは、スペーシングロスとなり、エラーレートの悪化を招きやすい。この凹みの数が表面積  $1\ \text{cm}^2$  当たり 6 個以上存在すると、エラーレートが増加してしまう。この凹みの数の下限値は、特に限定されず小さいほど好ましいが、実施例では  $0.1\ \text{個}/\text{cm}^2$  が示されている。

#### 【0083】

この凹みの数は、光干渉型三次元粗さ計にて、直径  $10 \sim 60\ \mu\text{m}$ 、深さ  $30\ \text{nm}$  以上の凹みを測定し、光学顕微鏡 (倍率  $50 \sim 100$  倍) の干渉強度を調整し、上記凹みの個数を、例えば  $1/2$  インチ幅テープ  $1 \sim 5\ \text{cm}$  長さにおいて 3 視野以上数え、相加平均にて求める。

#### 【0084】

[バックコート層]



バックコート層は、走行安定性の改善や磁性層の帯電防止等のために設けられ、カーボンブラック、カーボンブラック以外の非磁性無機粉末、及び結合剤樹脂を含む。

#### 【0085】

バックコート層は、バックコート層を基準として30～80質量%のカーボンブラックを含有することが好ましい。カーボンブラックの含有量が少なすぎると帯電防止効果が低下する傾向があり、さらに走行安定性が低下しやすくなる。また、媒体の光透過率が高くなりやすいので、テープ端を光透過率の変化で検出する方式では問題となる。一方、カーボンブラックの含有量が多すぎると、バックコート層の強度が低下し、走行耐久性が悪化しやすくなる。カーボンブラックは、通常使用されるものであればどのようなものであってもよく、その平均粒径は、5～500 nm程度が好ましい。平均粒径は、通常、透過型電子顕微鏡により測定する。

#### 【0086】

カーボンブラック中に含まれる水溶性ナトリウムイオン及び水溶性カルシウムイオンは少ない方が好ましく、水溶性ナトリウムイオン含有量は500 ppm以下、さらには300 ppm以下が好ましい。水溶性カルシウムイオン含有量は300 ppm以下、さらには200 ppm以下が好ましい。上記範囲を上回ると塗膜中に含まれる有機酸（特に、脂肪酸）と塩を形成し、塗膜表面に吐出し、ドロップアウトやエラーレート増加の要因となる。

#### 【0087】

バックコート層には、前記カーボンブラック以外に、機械的強度をコントロールするために、各種非磁性無機粉末を用いることができ、無機粉末として例えば、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、酸化チタン、硫酸バリウム、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等を挙げることができる。非磁性無機粉末の含有量は、カーボンブラック100質量部に対し、好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.5～15質量部である。非磁性無機粉末の平均粒径は、0.01～0.5  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。このような非磁性無機粉末の含有量が少なすぎると、バックコート層の機械的強度が不十分となりやすく、多すぎるとテープ摺接経路のガイド等の摩耗

量が多くなりやすいことや、磁性層へのキズを生じせしめることとなる。

#### 【 0 0 8 8 】

バックコート層には、上記材料の他に結合剤として、熱可塑性樹脂、熱硬化性ないし反応型樹脂、放射線（電子線又は紫外線）硬化型樹脂等が、媒体の特性、工程条件に合わせて適宜組み合わせて選択されて使用される。下層非磁性層で説明した結合剤と同様のものの中から、適宜選択して使用することができる。

#### 【 0 0 8 9 】

バックコート層に用いる結合剤樹脂の含有量は、バックコート層中のカーボンブラックと非磁性無機粉末の合計 1 0 0 質量部に対し、好ましくは 1 5 ～ 2 0 0 質量部、より好ましくは 5 0 ～ 1 8 0 質量部である。結合剤樹脂の含有量が多すぎると、テープ摺接経路のガイドロール等との摩擦が大きくなりすぎて走行安定性が低下し、走行事故を起こしやすくなる。また、磁性層とのブロッキング等の問題が発生する。結合剤樹脂の含有量が少なすぎると、バックコート層の強度が低下して走行耐久性が低下しやすくなる。

#### 【 0 0 9 0 】

バックコート層には、必要に応じ、界面活性剤等の分散剤、高級脂肪酸、脂肪酸エステル、シリコンオイル等の潤滑剤、その他の各種添加物を添加してもよい。

#### 【 0 0 9 1 】

潤滑剤としては、下層非磁性層で説明した潤滑剤と同様のものの中から、適宜選択して使用することができる。バックコート層の潤滑剤の含有量は、目的に応じ適宜調整すればよいが、カーボンブラックとカーボンブラック以外の無機粉末を加えた合計質量に対し、1 ～ 2 0 質量%が好ましい。

#### 【 0 0 9 2 】

バックコート層形成用の塗料は、上記各成分に有機溶剤を加えて調整する。用いる有機溶剤は特に制限はなく、下層非磁性層に使用するものと同様のものが使用可能である。有機溶剤の添加量は、カーボンブラック、カーボンブラック以外の各種無機粉末等、及び結合剤樹脂の合計量 1 0 0 質量部に対し 1 0 0 ～ 9 0 0 質量部程度とすればよい。

## 【 0 0 9 3 】

バックコート層の厚さ（カレンダー加工後）は、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2\sim 0.8\ \mu\text{m}$ である。バックコート層が厚すぎると、テープ摺接経路のガイドロール等との摩擦が大きくなりすぎて、走行安定性が低下する傾向にある。一方、バックコート層が薄すぎると、媒体の走行時にバックコート層の削れが発生しやすい。また、バックコート層が薄すぎると、非磁性支持体の表面粗さの影響でバックコート層の表面平滑性が低下する。このため、バックコートを熱硬化する際にバックコート層表面の粗さが磁性層表面に転写され、高域出力、 $S/N$ 、 $C/N$ の低下を招きやすい。

## 【 0 0 9 4 】

## [非磁性支持体]

非磁性支持体として用いる材料には特に制限はなく、目的に応じて各種可撓性材料、各種剛性材料から選択し、各種規格に応じてテープ状などの所定形状および寸法とすればよい。例えば、可撓性材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネートなどの各種樹脂が挙げられる。

## 【 0 0 9 5 】

これら非磁性支持体の厚さは $3.0\sim 15.0\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。非磁性支持体の形態については特に制限はなく、テープ状、シート状、カード状、ディスク状等のいずれであっても良く、形態に応じて、また必要に応じて種々の材料を選択して使用することができる。

## 【 0 0 9 6 】

本発明で使用される非磁性支持体の表面粗さは、中心線平均表面粗さ  $R_a$  で  $20\ \text{nm}$ 以下、好ましくは $15\ \text{nm}$ 以下である。非磁性支持体の表面粗さは、必要に応じて非磁性支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由に制御される。これらフィラーの例としては、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Al}$ などの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機樹脂微粉末が挙げられ、好ましくは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と有機樹脂微粉末の組み合わせである。

## 【0097】

## [製造方法]

上記のように構成される本発明の磁気記録媒体は、非磁性支持体の一方の面上に非磁性層用塗料を塗布、乾燥し、硬化させて下層非磁性層を形成する工程Aと、工程Aの後に硬化された下層非磁性層上に磁性層用塗料を塗布、乾燥して、上層磁性層を形成する工程Bと、非磁性支持体の他方の面上にバックコート層用塗料を塗布、乾燥して、バックコート層を形成する工程Cとを行い、且つ工程A及び工程Cの両工程の後に、カレンダー処理工程Dを行うことによって製造することができる。

## 【0098】

前記バックコート層用塗料、下層非磁性層用塗料及び磁性層用塗料を製造する工程は、それぞれ、少なくとも混練工程、分散工程、及びこれらの工程の前後に必要なに応じて行われる混合工程、粘度調整工程及び濾過工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上に分かれていても構わない。本発明に使用する強磁性粉末、非磁性無機粉末、結合剤、研磨材、カーボンブラック、潤滑剤、溶剤などすべての材料は、どの工程の最初又は途中で添加しても構わない。また、個々の材料を2つ以上の工程で分割して添加しても構わない。

## 【0099】

塗料の混練・分散には、従来公知の製造技術の一部又は全部の工程に用いることができることはもちろんであるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することが好ましい。連続ニーダ又は加圧ニーダを用いる場合は、強磁性粉末あるいは非磁性無機粉末、結合剤及び少量の溶剤が混練処理される。混練時のスラリー温度は、50℃～110℃が好ましい。

## 【0100】

また、各工程において塗料の分散には、高比重の分散メディアを用いることが望ましく、ジルコニア、チタニア等のセラミック系メディアが好適である。従来より用いられているガラスビーズは、分散時のビーズ摩耗により不純物として塗料中に水溶性ナトリウムイオン及び水溶性カルシウムイオンが混入するため使用することは好ましくない。

## 【0101】

塗布方法としては、グラビアコート、リバースロールコート、ダイノズルコート、バーコート等の公知の種々の塗布手段を用いることができる。

## 【0102】

磁気記録媒体の製造に際して、下層非磁性層の形成工程A、上層磁性層の形成工程B、バックコート層の形成工程C、及びカレンダー処理工程Dを行う順序には種々の形態がある。重要なことは、下層非磁性層の硬化後に上層磁性層を形成すること、及びカレンダー処理工程Dは、非磁性支持体のいずれかの面が露出した状態では行わず、非磁性支持体の両面上に層が形成された状態で行うことである。

## 【0103】

各工程を行う順序としては、例えば以下が挙げられる。

工程A→工程B→工程C→工程D

工程A→工程C→工程D→工程B→工程D

工程A→工程C→工程B→工程D

工程C→工程A→工程D→工程B→工程D

工程C→工程A→工程B→工程D

## 【0104】

あるいは、バックコート層の塗布を、下層非磁性層の塗布又は上層磁性層の塗布と同時に進めても良い。

## 【0105】

上記のように、カレンダー処理工程Dを、工程A及び工程Cの両工程の後であって工程Bの前に行う場合には、磁性層表面を平滑にするために工程Bの後にさらにカレンダー処理工程Dを行うことが好ましい。この形態の場合に限らず、カレンダー処理工程Dは、複数回行ってよい。

## 【0106】

カレンダー処理ロールとしては、エポキシ、ポリエステル、ナイロン、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチック弾性ロール（カーボン、金属やその他の無機化合物が練り込まれているものでもよい）と金属

ロールの組み合わせを使用する。また、金属ロール同士で処理することが、より平坦な磁性層表面が得られるので好ましい。磁性層表面と接する側には、より平坦な表面を得るために金属ロールを配置する。バックコート層表面と接する側には、通常、プラスチック弾性ロールを配置するが、金属ロールを配置することが好ましい。

#### 【0107】

処理温度は、好ましくは70℃以上、さらに好ましくは90℃以上110℃以下である。線圧力は好ましくは $1.9 \times 10^5$  N/m (200 kg/cm) 以上、さらに好ましくは $2.4 \times 10^5$  N/m (250 kg/cm) 以上 $3.8 \times 10^5$  N/m (400 kg/cm) 以下、処理速度は20m/分～900m/分の範囲である。

#### 【0108】

本発明においては、下層非磁性層の硬化後に上層磁性層を塗布形成（いわゆるウェット・オン・ドライ塗布方式；W/D）するので、非磁性層が湿潤状態のうちに磁性層が塗布されるウェット・オン・ウェット塗布方式（W/W）で見られるような、非磁性層と磁性層の界面の乱れや、表面のうねりによる表面性の悪化に伴うエラーレートの悪化がない。

#### 【0109】

本発明においては、カレンダー処理工程Dを、非磁性支持体のいずれかの面が露出した状態では行わず、非磁性支持体の両面上に層が形成された状態で行うので、非磁性支持体ベースとカレンダー処理ロールとが直接接することがなく、ベースやベース中に含まれるフィラーが削られることがない。そのため、カレンダー処理が非常にうまく行われる。非磁性支持体ベースとカレンダー処理ロールとが直接接すると、接触によって削られたフィラー等の存在によって、下層非磁性層や上層磁性層に凹みが生じてしまい、本発明の表面平坦性に優れた媒体が得られなくなる。特にフィラー等の削れによる下層非磁性層や上層磁性層に生じる凹みは、直径10～60  $\mu$ mと大きいものの、その深さは30～100 nmと浅い。しかしながら、最短記録波長が0.6  $\mu$ m以下の記録再生システムにおいては、顕著にエラーレートに影響する。

## 【0110】

上記工程A、工程B、工程C及び工程Dの完了後、熱硬化処理を行って、上層磁性層及びバックコート層を硬化させる。熱硬化処理後にさらに、上層磁性層とバックコート層の両面のカレンダー処理を行うと、より好ましい本発明の磁気記録媒体を得ることができる。

## 【0111】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

## 【0112】

## [実施例1]

## &lt;下層非磁性層用塗料の調製&gt;

(バインダー溶液調製)

電子線硬化型塩化ビニル系樹脂 NV 30wt% 45質量部

(塩化ビニルーエポキシ含有モノマー共重合体、平均重合度=310, エポキシ含有量=3wt%, S含有量=0.6wt%, アクリル含有量=6個/1分子, T<sub>g</sub>=60℃)

電子線硬化型ポリエステルポリウレタン樹脂 NV 40wt% 16質量部

(極性基 -OSO<sub>3</sub>Na含有ポリエステルポリウレタン, 数平均分子量=26000)

メチルエチルケトン (MEK) 2質量部

トルエン 2質量部

シクロヘキサノン 2質量部

## 【0113】

上記組成物をハイパーミキサーに投入、攪拌し、バインダー溶液とした。

## 【0114】

(混練)

下記組成物を加圧ニーダーに投入し、2時間混練を行った。

## 【0115】

針状  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 85質量部

(戸田工業社製: DB-65, 平均長軸長=0.11  $\mu$ m, BET(比表面積)=53m<sup>2</sup>/g)

カーボンブラック	15 質量部
(三菱化学社製: #850B, 平均粒径=16nm, BET=200m <sup>2</sup> /g, DPB吸油量=70ml/100g)	
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (住友化学工業社製:HIT-60A, 平均粒径=0.20 $\mu$ m)	5 質量部
o-フタル酸	2 質量部
バインダー溶液	67 質量部

## 【0116】

混練後のスラリーに下記組成物を投入して分散処理に最適な粘性に調整した。

## 【0117】

MEK	40 質量部
トルエン	40 質量部
シクロヘキサノン	40 質量部

## 【0118】

(分散)

上記スラリーを、ジルコニアビーズ (東レ社製トレセラム  $\phi$ 0.8 mm) を 75 % 充填した横型ピンミルにて分散処理を行った。

## 【0119】

(粘度調整液)

下記組成物をハイパーミキサーに投入、攪拌し、粘度調整液とした。

## 【0120】

ステアリン酸	1 質量部
ステアリン酸ブチル	1 質量部
MEK	30 質量部
トルエン	30 質量部
シクロヘキサノン	30 質量部

## 【0121】

(粘度調整及び最終塗料)

分散後のスラリーに上記溶液を混合攪拌した後、ジルコニアビーズ (東レ社製トレセラム  $\phi$ 0.8 mm) を 75 % 充填した横型ピンミルにて再度分散処理を行い、塗料とした。上記塗料を絶対濾過精度 = 1.0  $\mu$ m のデプスフィルターを用い



て循環濾過を行い、下層非磁性層用の最終塗料とした。

【0122】

＜磁性層用塗料の調製＞

(バインダー溶液調製)

塩化ビニル系樹脂 (日本ゼオン社製:MR-110) 11 質量部

ポリエステルポリウレタン樹脂 NV30% (東洋紡績社製:UR-8300)

17 質量部

MEK 7 質量部

トルエン 7 質量部

シクロヘキサノン 7 質量部

【0123】

上記組成物をハイパーミキサーに投入し、混合・攪拌し、バインダー溶液とした。

【0124】

(混練)

下記組成物を加圧ニーダーに投入し、2時間混練を行った。

【0125】

$\alpha$ -Fe 磁性粉 100 質量部

( $H_c=1885$  Oe,  $Co/Fe=20$  at %,  $\sigma_s=138$ emu/g,  $BET=58$ m<sup>2</sup>/g, 平均長軸長=0.10  $\mu$ m)

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (住友化学工業社製:HIT-60A, 平均粒径=0.20  $\mu$ m) 6 質量部

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (住友化学工業社製:HIT-82, 平均粒径=0.13  $\mu$ m) 6 質量部

リン酸エステル (東邦化学社製:フォスファノールRE610) 2 質量部

バインダー溶液 49 質量部

【0126】

混練後のスラリーに下記組成物を投入して分散処理に最適な粘性に調整した。

【0127】

MEK 100 質量部

トルエン 100 質量部

シクロヘキサノン 7 5 質量部

【0 1 2 8】

(分散)

上記スラリーを、ジルコニアビーズ（東レ社製トレセラム  $\phi 0.8$  mm）を 7 5 % 充填した横型ピンミルにて分散処理を行った。

【0 1 2 9】

(粘度調整液)

下記組成物をハイパーミキサーに投入し、1 時間混合・攪拌し、粘度調整液とした。

【0 1 3 0】

ステアリン酸 1 質量部

ステアリン酸ブチル 1 質量部

ME K 1 0 0 質量部

トルエン 1 0 0 質量部

シクロヘキサノン 2 5 0 質量部

【0 1 3 1】

(粘度調整)

分散後のスラリーに上記溶液を混合攪拌した後、ジルコニアビーズ（東レ社製トレセラム  $\phi 0.8$  mm）を 7 5 % 充填した横型ピンミルにて再度分散処理を行い、塗料とした。上記塗料を絶対濾過精度 =  $1.0 \mu\text{m}$  のデプスフィルターを用いて循環濾過を行った。

【0 1 3 2】

(最終塗料)

濾過後の塗料 1 0 0 質量部にイソシアネート化合物（日本ポリウレタン製、コロネート L）0. 8 2 質量部を加え攪拌・混合し、絶対濾過精度 =  $1.0 \mu\text{m}$  のデプスフィルターを用いて循環濾過を行い、磁性層用の最終塗料とした。

【0 1 3 3】

<バックコート層用塗料の調製>

(バインダー溶液調製)

ニトロセルロース (旭化成工業社製: BTH1/2)	50 質量部
ポリエステルポリウレタン樹脂 NV30% (東洋紡績社製: UR-8300)	110 質量部
MEK	200 質量部
トルエン	200 質量部
シクロヘキサノン	200 質量部

## 【0134】

上記組成物をハイパーミキサーに投入、攪拌し、バインダー溶液とした。

## 【0135】

(分散)

下記組成物をボールミルに投入し、24時間分散を行った。

## 【0136】

カーボンブラック	75 質量部
(Cabot 社製: BLACK PEARLS 800, 平均粒径=17nm, BET=220m <sup>2</sup> /g)	
カーボンブラック	10 質量部
(Cabot 社製: BLACK PEARLS 130, 平均粒径=75nm, BET=25m <sup>2</sup> /g)	
BaSO <sub>4</sub> (堺化学工業社製: BF-20, 平均粒径=30nm)	15 質量部
オレイン酸銅	5 質量部
銅フタロシアニン	5 質量部
α-アルミナ (大明化学工業社製: TM-DR, 平均粒径=0.23 μm)	1 質量部
バインダー溶液	760 質量部

## 【0137】

(粘度調整液)

下記組成物をハイパーミキサーに投入、攪拌し、粘度調整液とした。

## 【0138】

MEK	220 質量部
トルエン	220 質量部
シクロヘキサノン	220 質量部

## 【0139】

## (粘度調整)

分散後のスラリーに上記溶液を混合攪拌した後、再度ボールミルにて分散処理を3時間行った。上記塗料を絶対濾過精度 =  $3.0\ \mu\text{m}$  のデプスフィルターを用いて循環濾過を行った。

## 【0 1 4 0】

## (最終塗料)

濾過後の塗料 1 0 0 質量部にイソシアネート化合物（日本ポリウレタン社製、コロネート-L） 1. 1 質量部を加え、攪拌・混合し、絶対濾過精度 =  $3.0\ \mu\text{m}$  のデプスフィルターを用いて循環濾過を行い、バックコート塗料とした。

## 【0 1 4 1】

## &lt;磁気記録テープの製造&gt;

厚さ  $6.1\ \mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルムの表面上に、上記下層非磁性層用塗料を乾燥厚み  $2.0\ \mu\text{m}$  となるようにライン速度  $100\text{m}/\text{min}$  で塗布し、温度  $100^\circ\text{C}$  の熱風が風速  $15\text{m}/\text{sec}$  で供給される炉中にて乾燥し、次いで、照射量  $4.5\text{Mrad}$  の条件にて電子線照射を行い、巻き取った。

## 【0 1 4 2】

次に、硬化させた下層非磁性層上に上記磁性層用塗料を乾燥厚み  $0.20\ \mu\text{m}$  となるようにライン速度  $100\text{m}/\text{min}$  で塗布し、塗膜が湿潤状態のうちに  $50000\text{e}$  のソレノイドで磁場配向処理を行い、温度  $100^\circ\text{C}$  の熱風が風速  $15\text{m}/\text{sec}$  で供給される炉中にて乾燥し、次いで、上記ポリエチレンテレフタレートフィルムの裏面上に上記バックコート層用塗料を乾燥厚み  $0.6\ \mu\text{m}$  となるように塗布し、温度  $100^\circ\text{C}$  の熱風が風速  $15\text{m}/\text{sec}$  で供給される炉中にて乾燥し、巻き取った。このようにして、カレンダー処理前の磁気テープ原反を得た。

## 【0 1 4 3】

その後、カレンダー処理前の磁気テープ原反を繰出しロールから繰り出し、下記ロール構成のカレンダー処理装置を用いて、温度  $100^\circ\text{C}$ 、線圧力  $350\text{kg}/\text{cm}$ 、加工速度  $100\text{m}/\text{min}$  の条件で、磁性層及びバックコート層の両面のカレンダー処理を行い、巻き取った。

ロール構成：金属ロール（S）と金属ロール（S）の組み合わせからなる 10 ニップ

【0144】

巻き取られたロールを 60℃ のオーブンに 24 時間入れ、熱硬化を行った。熱硬化の後に、さらに、上記と同ロール構成及び同条件で再度カレンダー処理を行い、巻き取った。その後、1/2 インチ (12.65mm) 幅に裁断し、磁気テープを得た。

【0145】

[実施例 2]

カレンダー処理前の磁気テープ原反について、下記ロール構成のカレンダー処理装置を用いて 2 回のカレンダー処理を行った以外は、実施例 1 と同様にして、磁気テープを得た。

ロール構成：金属ロール（S）とポリアミド樹脂ロール（R）の組み合わせからなる 10 ニップ

磁性層表面と接する側には金属ロールを配置し、バックコート層表面と接する側には弾性ロールを配置した。

【0146】

[実施例 3]

カレンダー処理前の磁気テープ原反について、実施例 2 で用いたのと同じカレンダー処理装置を用いて、温度 100℃、線圧力 300 kg/cm、加工速度 100 m/min の条件で 2 回のカレンダー処理を行った以外は、実施例 2 と同様にして、磁気テープを得た。

【0147】

[実施例 4]

カレンダー処理前の磁気テープ原反について、実施例 2 で用いたのと同じカレンダー処理装置を用いて、温度 80℃、線圧力 300 kg/cm、加工速度 100 m/min の条件で 2 回のカレンダー処理を行った以外は、実施例 2 と同様にして、磁気テープを得た。

【0148】

以下の各比較例では、下層非磁性層用塗料、上層磁性用塗料、及びバックコート層用塗料として、実施例 1 で用いたのと同じ塗料をそれぞれ用いた。

#### 【0149】

##### [比較例 1]

厚さ  $6.1\ \mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルムの表面上に、上記下層非磁性層用塗料を乾燥厚み  $2.0\ \mu\text{m}$  となるようにライン速度  $100\text{ m/min}$  で塗布し、温度  $100^\circ\text{C}$  の熱風が風速  $15\text{ m/sec}$  で供給される炉中にて乾燥し、次いで、実施例 1 で用いたのと同じ下記ロール構成のカレンダー処理装置を用いて、温度  $100^\circ\text{C}$ 、線圧力  $350\text{ kg/cm}$ 、加工速度  $100\text{ m/min}$  の条件でカレンダー処理を行い、次いで、照射量  $4.5\text{ Mrad}$  の条件にて電子線照射を行い、巻き取った。

ロール構成：金属ロール（S）と金属ロール（S）の組み合わせからなる 10 ニップ

#### 【0150】

次に、硬化させた下層非磁性層上に上記磁性層用塗料を乾燥厚み  $0.20\ \mu\text{m}$  となるようにライン速度  $100\text{ m/min}$  で塗布し、塗膜が湿潤状態のうちに  $50000\text{ e}$  のソレノイドで磁場配向処理を行い、温度  $100^\circ\text{C}$  の熱風が風速  $15\text{ m/sec}$  で供給される炉中にて乾燥し、巻き取った。

#### 【0151】

次に、上記ポリエチレンテレフタレートフィルムの裏面上に上記バックコート層用塗料を乾燥厚み  $0.6\ \mu\text{m}$  となるように塗布し、温度  $100^\circ\text{C}$  の熱風が風速  $15\text{ m/sec}$  で供給される炉中にて乾燥し、上記と同ロール構成及び同条件で再度カレンダー処理を行い、巻き取った。

#### 【0152】

巻き取られたロールを  $60^\circ\text{C}$  のオーブンに 24 時間入れ、熱硬化を行った。熱硬化の後に、さらに、上記と同ロール構成及び同条件でさらにカレンダー処理を行い、巻き取った。その後、 $1/2$  インチ ( $12.65\text{ mm}$ ) 幅に裁断し、磁気テープを得た。

#### 【0153】

## [比較例 2]

下記ロール構成のカレンダー処理装置を用いて 3 回のカレンダー処理を行った以外は、比較例 1 と同様にして、磁気テープを得た。

ロール構成：金属ロール（S）とポリアミド樹脂ロール（R）の組み合わせからなる 10 ニップ

磁性層表面と接する側には金属ロールを配置し、バックコート層表面と接する側には弾性ロールを配置した。

## 【0154】

## [比較例 3]

比較例 2 で用いたのと同じカレンダー処理装置を用いて、温度 100℃、線圧力 300 kg/cm、加工速度 100 m/min の条件で 3 回のカレンダー処理を行った以外は、比較例 2 と同様にして、磁気テープを得た。

## 【0155】

## [比較例 4：下層非磁性層なし]

厚さ 6.1  $\mu$ m のポリエチレンテレフタレートフィルムの表面上に、上記磁性層用塗料を乾燥厚み 0.20  $\mu$ m となるように、ライン速度 100 m/min で塗布し、塗膜が湿潤状態のうちに 5000 Oe のソレノイドで磁場配向処理を行い、温度 100℃の熱風が風速 15 m/sec で供給される炉中にて乾燥し、次いで、照射量 4.5 Mrad の条件にて電子線照射を行い、巻き取った。

## 【0156】

次いで、上記ポリエチレンテレフタレートフィルムの裏面上に上記バックコート層用塗料を乾燥厚み 0.6  $\mu$ m となるように塗布し、温度 100℃の熱風が風速 15 m/sec で供給される炉中にて乾燥し、巻き取った。このようにして、カレンダー処理前の磁気テープ原反を得た。

## 【0157】

その後、カレンダー処理前の磁気テープ原反を繰出しロールから繰り出し、比較例 2 で用いたのと同じ下記ロール構成のカレンダー処理装置を用いて、温度 100℃、線圧力 300 kg/cm、加工速度 100 m/min の条件で、磁性層及びバックコート層の両面のカレンダー処理を行い、巻き取った。

ロール構成：金属ロール（S）とポリアミド樹脂ロール（R）の組み合わせからなる 1 0 ニップ

磁性層表面と接する側には金属ロールを配置し、バックコート層表面と接する側には弾性ロールを配置した。

#### 【 0 1 5 8 】

巻き取られたロールを 6 0 ℃ のオーブンに 2 4 時間入れ、熱硬化を行った。熱硬化の後に、さらに、上記と同ロール構成及び同条件で再度カレンダー処理を行い、巻き取った。その後、1 / 2 インチ (12.65mm) 幅に裁断し、磁気テープを得た。

#### 【 0 1 5 9 】

[磁気テープの評価]

(中心線平均表面粗さ  $R_a$  , 十点平均表面粗さ  $R_z$  )

磁性層表面について、テーラーホブソン社製 T A L Y S T E P システムを用い、J I S - B - 0 6 0 1 に基づいて中心線平均表面粗さ  $R_a$  (nm) と十点平均表面粗さ  $R_z$  (nm) の測定を行った。測定器の条件としては、フィルター条件 0 . 3 0 ~ 9 . 0 H z 、触針 0 . 1 × 2 . 5  $\mu$  m スタイラス、触針圧 2 m g 、測定スピード 0 . 0 3 m m / s e c 、測定長さ 5 0 0  $\mu$  m とした。

#### 【 0 1 6 0 】

(A F M 中心線平均表面粗さ :  $R_a$  (nm) )

サーモマイクロスコプス (Thermo Microscopes) 社製の A u t o P r o b e M 5 の原子間力顕微鏡 (A F M) を使用して、下記条件に従い磁性層表面の A F M 表面平均粗さ  $R_a$  を求めた。

#### 【 0 1 6 1 】

分析回数 :  $N = 3$

探針 : シリコン単結晶プローブ (ナノセンサーズ社製、曲率半径 1 0 n m)

走査モード : ノンコンタクトモード

走査面積 (scan area) : 1 0  $\mu$  m × 1 0  $\mu$  m

画素数 : 5 1 2 × 5 1 2 データポイント

走査速度 (scan rate) : 0 . 6 H z



測定環境：室温、大気中

データ処理：イメージ全体のデータに対して2次の傾き補正を縦、横の両方向に行った。

#### 【0 1 6 2】

(深さ 3 0 n m 以上の凹みの数)

磁性層表面について、表面積  $1 \text{ cm}^2$  当たりの深さ 3 0 n m 以上の凹みの数を、次のようにして求めた。12.65 mm 幅のテープを長さ 3 c m に切断したテープ片サンプルを3つ準備した。テープ片サンプルの磁性層表面を光学顕微鏡で観察し凹みを検出し、検出された凹みについて光干渉型三次元粗さ計 (W Y K O 製) を用い、カットオフ 0. 2 5 n m、測定範囲  $2 5 0 \mu \text{m} \times 2 5 0 \mu \text{m}$  にて、深さを測定した。磁性層表面に存在する深さ 3 0 n m 以上の凹みの数をカウントした。同じ操作を他の2つのテープ片サンプルについても行い、深さ 3 0 n m 以上の凹みの数をそれぞれカウントした。得られた3つの凹み数を相加平均した。相加平均された値から、表面積  $1 \text{ cm}^2$  当たりの個数を算出した。

#### 【0 1 6 3】

(エラーレート)

エラーレートについては、テープ全長、全トラックに、M I G ヘッド (ヘッド幅:  $2 4 \mu \text{m}$ ) でデータを書き込み (write)、次いで M R ヘッド (ヘッド幅:  $1 4 \mu \text{m}$ ) でデータを読み取り (read)、測定した。最短記録波長 0. 3 7  $\mu \text{m}$ 、トラック数 4 5 0 本であった。

#### 【0 1 6 4】

以上の結果を表 1 に示す。表 1 より、実施例 1 ~ 4 の磁気テープではいずれも磁性層表面の A F M 表面粗さ  $R a$  が 6 n m 以下であり、磁性層表面における深さ 3 0 n m 以上の凹みの数は表面積  $1 \text{ cm}^2$  当たり 5 個以下に制御され、エラーが非常に少なく優れていた。

#### 【0 1 6 5】

比較例 1 ~ 3 では、磁性層用形成後バックコート層形成前にもカレンダー処理を行ったために、ベースフィルムとカレンダー処理ロールとの直接接触があり、実施例 1 ~ 3 に比べ、凹みの数が著しく増加した。これにより、エラーが増加し

た。

【 0 1 6 6 】

【発明の効果】

本発明によれば、最短記録波長が  $0.6 \mu\text{m}$  以下である短波長記録に最適な厚み  $0.03 \sim 0.30 \mu\text{m}$  の薄膜磁性層を有し、表面平滑性及び電磁変換特性に優れる磁気記録媒体、及びその製造方法が提供される。本発明の磁気記録媒体は、特にコンピューター用リニア記録テープとして好適である。

【 0 1 6 7 】

【表 1】

	重層 形成法	工程順序*	カレンダー処理		R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>z</sub> (nm)	AFM R <sub>a</sub> (nm)	凹み (個/cm <sup>2</sup> )	write error (個/MB)
			ロール構成	条件					
実施例 1	W/D	A→B→C→D	S-S	100℃, 350kg/cm	2.8	17.1	4.5	0.1	0.148
実施例 2	W/D	A→B→C→D	S-R	100℃, 350kg/cm	2.8	18.3	4.3	0.3	0.170
実施例 3	W/D	A→B→C→D	S-R	100℃, 300kg/cm	3.1	20.9	4.8	0.6	0.226
実施例 4	W/D	A→B→C→D	S-R	80℃, 300kg/cm	3.1	21.7	5.8	4.8	0.500
比較例 1	W/D	A→D→B→C→D	S-S	100℃, 350kg/cm	3.1	19.4	4.3	16.7	0.780
比較例 2	W/D	A→D→B→C→D	S-R	100℃, 350kg/cm	3.2	21.0	5.3	23.3	1.286
比較例 3	W/D	A→D→B→C→D	S-R	100℃, 300kg/cm	3.6	23.8	5.8	26.0	1.539
比較例 4	単層	B→C→D	S-R	100℃, 300kg/cm	5.6	35.0	7.1	0.5	1.800

\* 工程順序において; A: 下層非磁性層形成工程  
 B: 上層磁性層形成工程  
 C: バックコート層形成工程  
 D: カレンダー工程

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 0. 0 3 ~ 0. 3 0  $\mu$  m の薄膜磁性層を有し、表面平滑性及び電磁変換特性に優れる磁気記録媒体、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 非磁性支持体の一方の面上に、少なくとも非磁性粉末と結合剤樹脂とを含む下層非磁性層を有し、前記下層非磁性層上に少なくとも強磁性粉と結合剤樹脂とを含む上層磁性層を有し、前記非磁性支持体の他方の面上にバックコート層を有する磁気記録媒体であって、前記上層磁性層の厚みは 0. 0 3 ~ 0. 3 0  $\mu$  m であり、上層磁性層の A F M 表面粗さ R a は 6 n m 以下であり、上層磁性層表面における深さ 3 0 n m 以上の凹みの数は表面積 1 c m<sup>2</sup> 当たり 5 個以下である磁気記録媒体。下層非磁性層の形成工程及びバックコート層の形成工程の両工程の後に、カレンダー処理を行う。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 2 4 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 3 0 6 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号  
氏 名 ティーディーケー株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 6 月 2 7 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号  
氏 名 T D K 株式会社